

На правах рукописи

Цветков Дмитрий Сергеевич

**Термодинамика разупорядочения, электро- и массоперенос в
перовскитоподобных оксидах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$)**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена на кафедре физической химии ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
доцент Зуев А.Ю.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Базуев Г.В.

доктор химических наук,
старший научный сотрудник Курумчин Э.Х.

Ведущая организация:

ФГОУ ВПО “Московский
государственный университет
им. М.В. Ломоносова”

Защита состоится «18» июня 2010 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького” по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”.

Автореферат разослан

« » мая 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук,

доцент

Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Сложноокисидные соединения со структурой перовскита ABO_3 , где А – редкоземельный элемент, В – 3d-металл, находят применение в науке и технике благодаря уникальному сочетанию электрических, магнитных и каталитических свойств, легко варьируемых с помощью целенаправленного допирования. В последнее время большое внимание уделяется изучению так называемых двойных перовскитов $ABaV_2O_{6-\delta}$, где А-лантаноид, В – Mn, Fe, Co, Ni. Сложные оксиды данного класса имеют структуру, состоящую из альтернативных перовскитных слоёв, содержащих либо только редкоземельный элемент, либо только – щелочноземельный металл, вследствие чего элементарная ячейка удвоена вдоль оси *c* по сравнению с классическим кубическим перовскитом. Кроме того, в зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода (p_{O_2}) происходит упорядочение кислородных вакансий в вдоль оси *b* [1-3], приводящее к образованию каналов для транспорта кислородных ионов. Последнее обуславливает быстрый кислород-ионный транспорт в $ABaCo_2O_{6-\delta}$ [2,4], наблюдающийся уже при температурах вблизи 400 °С [2].

Кислородная нестехиометрия двойных перовскитов может меняться в широких пределах $0 \leq \delta \leq 1$ в зависимости от температуры и p_{O_2} , что обуславливает сильную зависимость их свойств, таких как общая и ионная электропроводность, кислородная проницаемость, объём элементарной ячейки от содержания кислорода в оксиде и, следовательно, от дефектной структуры соединения. Однако, кислородная нестехиометрия двойных перовскитов как функция p_{O_2} исследовалась только для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [2] в низкотемпературной области 400-700 °С и для $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [5]. Относительно дефектной структуры двойных перовскитов до сих пор не существует единого мнения. К настоящему времени предпринята единственная попытка [5] моделирования дефектной структуры $ABaCo_2O_{6-\delta}$ и только для А=Pr. Влияние же допирования на природу разупорядочения структуры двойных перовскитов, а, следовательно, – на целевые свойства этих соединений, не исследовалось совсем. Кроме того, перспективы использования сложных оксидов $ABaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (А=РЗЭ, М=3d-металл) в качестве материалов кислородпроводящих мембран и электродов высокотемпературных топливных элементов определяют высокую актуальность комплексного изучения их термодинамических и электротранспортных свойств.

Это обусловило актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре физической химии Уральского государственного университета им А.М. Горького, в рамках тематики грантов РФФИ: № 06-08-08120-офи, № 07-03-00840 и № 07-03-00076, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 гг».

Цели и задачи работы

Настоящая работа направлена как на экспериментальное изучение кислородной нестехиометрии и электрических свойств кобальтитов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) в зависимости от температуры (Т), парциального давления кислорода (p_{O_2}) и состава (x , δ), так и на создание теоретических моделей дефектной структуры этих соединений с их последующей верификацией и определением констант равновесия реакций дефектообразования. Другой целью работы было определение параметров

кислородно-ионного и электронного транспорта в оксидах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) во взаимосвязи с их кристаллической и дефектной структурой. Практическая же цель работы заключалась в измерении электрохимических характеристик этих оксидов как катодов топливных элементов с электролитом $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ или $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

Поставленные цели достигались решением следующих конкретных задач:

1. Изучить методом рентгеноструктурного анализа «*in situ*» кристаллическую структуру двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) в интервале температур $298 - 1073$ К на воздухе;
2. Методом калориметрии растворения определить стандартную энтальпию образования оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) при 298 К;
3. Получить надежные данные по кислородной нестехиометрии $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) как функции температуры и давления кислорода в интервалах $973 \leq T, \text{ К} \leq 1323$ и $10^{-6} \leq p_{\text{O}_2}, \text{ атм} \leq 0.21$ соответственно;
4. Выполнить модельный анализ дефектной структуры кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) и аналитически вывести теоретические уравнения $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$, связывающие равновесное давление кислорода и кислородную нестехиометрию при различных температурах;
5. Сглаживанием модельных теоретических зависимостей к массиву экспериментальных данных $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$ установить наиболее адекватную модель дефектной структуры двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2). Определить константы равновесия процессов дефектообразования в этих соединениях и рассчитать концентрации всех типов дефектов как функции кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода.
6. Измерить термо-ЭДС, общую, электронную и кислородно-ионную проводимости оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $973 \leq T, \text{ К} \leq 1323$ и $10^{-6} \leq p_{\text{O}_2}, \text{ атм} \leq 0.21$ соответственно;
7. Выполнить совместный анализ данных по дефектной структуре, термо-ЭДС, электронной и ионной проводимости исследуемых двойных перовскитов. Установить природу носителей и механизм переноса заряда. Рассчитать основные параметры переноса доминирующих электронных носителей заряда (концентрации, подвижности, энергии активации, теплоты и числа переноса);
8. Изучить химическую совместимость и измерить поляризационное сопротивление катодов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) в паре с электролитами $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ в зависимости от температуры на воздухе.

Научная новизна

1. Впервые определены параметры кристаллической структуры двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) в зависимости от температуры на воздухе методом «*in situ*» рентгеноструктурного анализа.
2. Впервые определена стандартная энтальпия образования кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) при 298 К.

3. Впервые измерены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры и парциального давления кислорода и построены равновесные $p_{O_2} - T - \delta$ диаграммы для сложных оксидов состава $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) в интервалах $900 \leq T, ^\circ C \leq 1050$ и $-6 \leq \lg(p_{O_2}/\text{атм}) \leq -0.68$.

4. Впервые выполнен системный модельный анализ дефектной структуры двойных перовскитов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2). В рамках предложенных моделей аналитически выведены теоретические (модельные) уравнения $\lg(p_{O_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Методом нелинейной регрессии выполнено сглаживание модельных уравнений к массивам экспериментальных данных $\delta = f(p_{O_2}, T)$ и впервые установлена наиболее адекватная модель дефектной структуры исследуемых оксидов.

5. Впервые измерены функциональные зависимости кислородно-ионной проводимости оксидов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) от температуры, парциального давления и нестехиометрии по кислороду. Впервые определены параметры кислород-ионного транспорта (числа переноса, подвижность, коэффициенты химической и самодиффузии ионов кислорода, энергии активации кислородно-ионной проводимости и самодиффузии ионов кислорода).

6. Впервые установлены функциональные зависимости термо-ЭДС и общей проводимости $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) от температуры, парциального давления и нестехиометрии по кислороду.

7. Впервые выполнен модельный анализ переноса заряда электронными носителями в сложных оксидах $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2). Методом сглаживания модельных уравнений к экспериментальным данным по коэффициенту Зеебека $Q = f(\delta)_T$ определены основные параметры переноса заряда по малополяронному механизму (парциальные проводимости и подвижности носителей заряда, энергии активации электронной проводимости).

Практическая ценность

Равновесные $p_{O_2} - T - \delta$ диаграммы оксидных фаз $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) и их стандартные энтальпии образования являются фундаментальными справочными данными.

Результаты исследования электротранспортных и электрохимических свойств двойных перовскитов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) и их химической совместимости с электролитами $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ или $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ могут быть использованы для оценки возможного применения этих оксидов в электрохимических устройствах.

Полученные результаты и разработанные теоретические подходы носят фундаментальный материаловедческий характер и служат физико-химической основой выбора оптимальных режимов получения и эксплуатации материалов на основе $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) для кислородных мембран, электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов.

На защиту выносятся:

1. Функциональные зависимости параметров кристаллической решётки оксидов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) от температуры на воздухе;
2. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и

давления кислорода для сложных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2);

3. Теоретические модели дефектной структуры и результаты корреляционного анализа этих моделей и массива экспериментальных данных $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$ для исследованных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2);
4. Функциональные зависимости термо-ЭДС и общей проводимости кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) от температуры и парциального давления кислорода;
5. Функциональные зависимости кислородно-ионной проводимости оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2) от кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода. Результаты расчета основных параметров кислородно-ионного транспорта;
6. Теоретические модели электронного транспорта сложных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0$ и 0.2). Результаты корреляционного анализа этих моделей и экспериментальных данных по термо-ЭДС $Q = f(\delta)_T$. Результаты расчета основных параметров электронного транспорта в рамках модели полярона малого радиуса;
7. Результаты исследования химической совместимости и поляризационного сопротивления катода $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ в паре с электролитами $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ или $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: «XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Москва, 2007; «XVI Международная конференция по химической термодинамике в России», Суздаль, 2007; «II International Workshop on Layered Materials», Vercelli, Italy, 2008; Всероссийская научная конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2008», Екатеринбург, 2008; 9-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черноголовка, 2008; XVII Международная научная конференция «Химическая термодинамика», Казань, 2009; «17th International conference on Solid State Ionics», Toronto, Canada, 2009; «Third European fuel cell technology and application conference», Rome, Italy, 2009.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 175 страницах, работа содержит 9 таблиц, 94 рисунка, список литературы – 127 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы основные цели работы, обсуждается практическое и научное значение работы, даётся краткая характеристика изучаемых объектов.

В первой главе приводится анализ литературных данных по кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии и электротранспортным свойствам двойных перовскитов $\text{ABaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{A}=\text{PЗЭ}$). Проанализирована имеющаяся в литературе информация по материалам для твердооксидных топливных элементов. Конкретизированы поставленные перед настоящей работой задачи исследования.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, методы синтеза сложных оксидов, условия отжига и спекания образцов, инструментальные методы исследования физико-химических свойств оксидов.

Синтез образцов для исследований осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям, а также методом соосаждения. Чистота всех исходных реактивов превышала 99%. Конечная температура синтеза образцов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) составляла 1100°C на воздухе.

Рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре Дрон-6 с использованием Cu-K_α -излучения. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на том же дифрактометре, снабжённом высокотемпературной камерой HDK S1 (Edmund Buehler GmbH, Германия), на воздухе в интервале температур $25\text{--}800^\circ\text{C}$. Уточнение параметров структуры исследуемых образцов проводили в программной среде Rietica 2.1. Для фазового анализа использовали базу данных JCPDS PDF4+.

Калориметрические измерения выполняли с использованием специально изготовленного калориметра Нернста, калориметрической жидкостью служила 4н соляная кислота.

Изменение кислородной нестехиометрии определяли термогравиметрическим методом и методом кулонометрического титрования в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ и $10^{-6} \leq p_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0.21 соответственно.

Термогравиметрические измерения и дифференциальный термический анализ (ДТА) были выполнены на приборе STA 409 PC Luxx (NETZSCH GmbH, Зельб, Германия), позволяющем фиксировать изменения массы оксидного образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Восстановление образцов проводили непосредственно в термовесах при температуре 900°C в атмосфере чистого водорода.

Кулонометрическое титрование проводили в установке оригинальной конструкции. Её особенностью является применение газового буфера, парциальное давление кислорода в котором поддерживается равным давлению кислорода внутри кулонометрической ячейки при помощи регулятора “Zirconia 318”, что позволяет минимизировать неэлектрохимический перенос кислорода из/в ячейку для титрования.

Кислород-ионную проводимость двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) исследовали модифицированным методом Хебба-Вагнера в измерительной ячейке с микроэлектродом $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$. Измерения выполнены в интервале температур $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $10^{-4} \leq p_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0.21 .

Общую удельную электропроводность измеряли на спеченных образцах четырехконтактным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах 25-1100 °C и $10^{-6} \leq p(\text{O}_2)$, атм ≤ 0.21 .

Коэффициент термо-эдс – исследовали в интервалах $800 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1050$ и $10^{-6} \leq p_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0.21 при градиенте температуры на образце 10-20 °C и корректировали на значение термо-эдс платиновых электродов.

Термическое расширение образцов определяли на воздухе в температурном интервале 25-1100 °C со скоростью нагрева и охлаждения 5 °C/мин на dilatометре DIL 402 C (Netzsch GmbH, Зельб, Германия).

Возможность химического взаимодействия двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) с наиболее распространёнными электролитными материалами: $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ изучена методом контактных отжигов с последующим рентгенофазовым анализом продуктов взаимодействия в интервале температур 900-1100 °C.

Поляризационное сопротивление катодов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в паре с электролитами $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ измеряли методом импедансной спектроскопии в интервале температур 700-1100 °C в симметричной электрохимической ячейке типа *катодный материал/электролит/катодный материал*.

В третьей главе содержатся основные результаты исследования кристаллической и дефектной структуры, электротранспортных свойств $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) и приводятся данные по химической совместимости и поляризационному сопротивлению катодов из этих оксидов в паре с электролитами $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

Кристаллическая структура двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$)

Методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа «in situ» установлено, что в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеют место два фазовых перехода, тогда как в $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ – только один. При низкотемпературном фазовом переходе ($T=88^\circ\text{C}$), наблюдаемом только для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, пространственная группа *Pmmm* сохраняется, но скачком изменяются параметры ячейки. Второй фазовый переход в обоих сложных оксидах сопровождается сменой пространственной группы с *Pmmm* на *P4/mmm* и происходит при 475 °C и 515 °C в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ соответственно (рис. 1).

Низкотемпературный переход связан с переходом «изолятор - металл» в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 88 °C [1]. Отсутствие этого перехода в $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ является преимуществом по сравнению с $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, поскольку, в отличие от высокотемпературного перехода, при низкотемпературном происходит изменение объёма элементарной ячейки (рис. 2), что может быть причиной механических напряжений в изделиях из такой керамики при её нагревании.

Второй фазовый переход, сопровождаемый изменением пространственной группы, в обоих двойных перовскитах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) связан с нарушением упорядочения кислородных вакансий, которое достигается вблизи $\delta=0.5$. В настоящей работе установлено, что содержание кислорода в $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ $x=0$ и 0.2 при 25 °C на воздухе составляет 5.52 и 5.56 соответственно, что соответствует упорядочению кислородных вакансий вдоль оси *b*. По мере потери кислорода, вызванной нагревом образцов, упорядочение нарушается и при содержании кислорода 5.47 в обоих оксидах происходит смена пространственной группы с орторомбической на тетрагональную. Необходимо отметить, что низкотемпературный структурный

переход в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был подтверждён методом дилатометрии, а высокотемпературный в обоих соединениях – методом ДТА. Параметры ячеек изученных двойных перовскитов в зависимости от температуры на воздухе представлены в таблице 1.

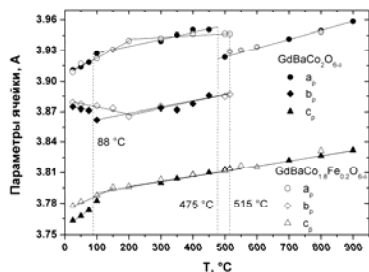


Рис. 1. Параметры псевдокубических элементарных ячеек $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ в интервале температур 25 – 800 °C на воздухе. Пунктиром обозначены температуры фазовых переходов.

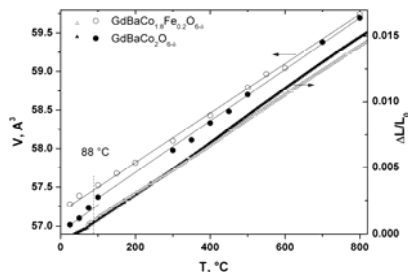


Рис. 2. Термическое расширение двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в зависимости от температуры на воздухе по данным рентгеноструктурного анализа и дилатометрии.

Таблица 1.
Параметры элементарных ячеек двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в зависимости от температуры на воздухе.

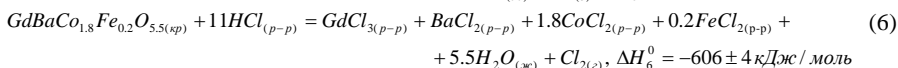
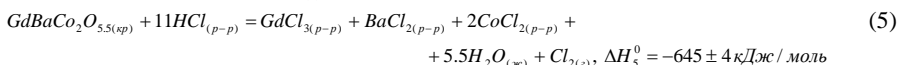
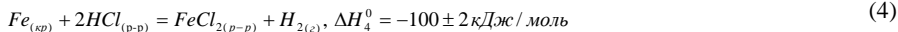
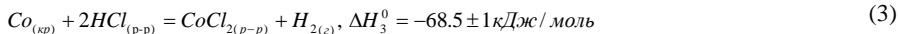
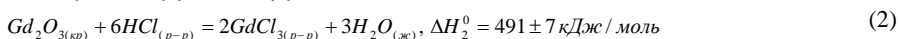
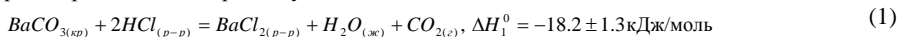
Оксид	T, °C	Пространственная группа	Параметры ячейки			R_{Br}	R_p	R_{wp}
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$			
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	25	$Pnmm$	3.910(6)	7.749(2)	7.526(0)	0.04	8.10	10.42
	50		3.913(8)	7.745(2)	7.534(9)	0.03	7.96	9.86
	75		3.918(3)	7.742(3)	7.546(4)	0.12	8.32	10.13
	100		3.927(0)	7.724(3)	7.565(2)	0.35	7.76	9.43
	300		3.939(4)	7.747(0)	7.599(0)	0.07	9.0	11.46
	350		3.945(5)	7.743(6)	7.608(0)	0.04	10.05	12.45
	400		3.950(5)	7.755(0)	7.616(0)	0.08	9.10	11.31
	450		3.950(5)	7.771(0)	7.620(0)	0.05	9.20	10.54
	500	$P4/mmm$	3.923(5)	3.923(5)	7.626(5)	0.04	8.50	10.41
	700		3.941(5)	3.941(5)	7.644(5)	0.07	10.31	11.95
	800		3.949(5)	3.949(5)	7.653(5)	0.03	9.30	10.99
	900		3.958(5)	3.958(5)	7.664(5)	0.1	8.50	10.46

Продолжение таблицы 1.

Оксид	Т, °С	Пространственная группа	Параметры ячейки			R _{Br}	R _p	R _{wp}
			a, Å	b, Å	c, Å			
GdBaCo _{1,8} Fe _x O _{6-δ}	25	Pmmm	3.909(2)	7.757(6)	7.554(8)	0.02	5.18	7.20
	50		3.917(1)	7.754(0)	7.563(4)	0.02	7.69	10.92
	100		3.922(1)	7.750(8)	7.569(2)	0.02	7.80	10.46
	150		3.931(0)	7.746(6)	7.590(8)	0.04	7.22	10.10
	200		3.939(8)	7.731(3)	7.592(4)	0.02	6.10	8.15
	300		3.941(7)	7.750(5)	7.606(0)	0.02	6.02	8.1
	400		3.946(5)	7.755(0)	7.615(2)	0.03	9.0	12.6
	500		3.946(5)	7.769(4)	7.623(4)	0.02	7.63	10.30
	515		3.946(3)	7.773(7)	7.628(3)	0.04	6.83	9.49
	515	P4/mmm	3.929(0)	3.929(0)	7.626(8)			
	550		3.930(5)	3.930(5)	7.633(8)	0.04	7.47	9.85
	600		3.933(8)	3.933(8)	7.631(3)	0.02	8.19	11.31
	800		3.948(5)	3.948(5)	7.663(0)	0.03	7.11	9.47

Стандартная энтальпия образования GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-δ} (x=0, 0.2)

Для определения стандартной энтальпии образования оксидов GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-δ} (x=0, 0.2) методом калориметрии измерены тепловые эффекты следующих реакций растворения в стандартных условиях:



Приведённые выше величины ΔH_i^0 являются результатом статистической обработки 4-6 параллельных определений.

Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов GdBaCo₂O_{5,5} и GdBaCo_{1,8}Fe_{0,2}O_{5,5} были рассчитаны путём комбинирования ур. (1)-(6) с привлечением дополнительных справочных данных по стандартным энтальпиям образования H₂O(ж), HCl(4N p-p), Gd₂O₃(крист.), BaCO₃(крист.), CO₂(газ) соответственно как

$$\Delta_f H_{\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}}^0 = \Delta H_1 + \frac{1}{2} \Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_5 - 2\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{p-p})}^0 + 3\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta_f H_{\text{CO}_{2(\text{г})}}^0 + \frac{1}{2} \Delta_f H_{\text{Gd}_2\text{O}_3}^0 + \Delta_f H_{\text{BaCO}_3}^0 \quad (7)$$

и

$$\Delta_f H_{\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.5}}^0 = \Delta H_1 + \frac{1}{2}\Delta H_2 + 1.8\Delta H_3 + 0.2\Delta H_4 - \Delta H_6 - 2\Delta_f H_{\text{HCl}(p-p)}^0 + 3\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(w)}^0 - \Delta_f H_{\text{CO}_{2(l)}}^0 + \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{Gd}_2\text{O}_3}^0 + \Delta_f H_{\text{BaCO}_3}^0 \quad (8)$$

Определённые таким образом величины стандартных энтальпий образования представлены в таблице 2.

Таблица 2.
Стандартные энтальпии образования
двойных перовскитов
 $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) при
298 К.

Оксид	$\Delta_f H^0$, кДж/моль
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	-2019.0 ± 1.4
$\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.5}$	-2063.4 ± 1.2

двойном перовските при тех же условиях и сдвигу фазового перехода $Pmmn \rightarrow P4/mmm$ в область более высоких температур.

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$)

Кислородная нестехиометрия δ двойного перовскита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от T и p_{O_2} в настоящей работе исследована двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа (ТГ), а замещённого кобальтита $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ – только методом ТГ. Результаты приведены на рис. 3. Для незамещённого кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на рис. 3 сопоставлены данные, полученные разными методами. Видно, что значения кислородной нестехиометрии, определённые независимыми методами, хорошо согласуются друг с другом.

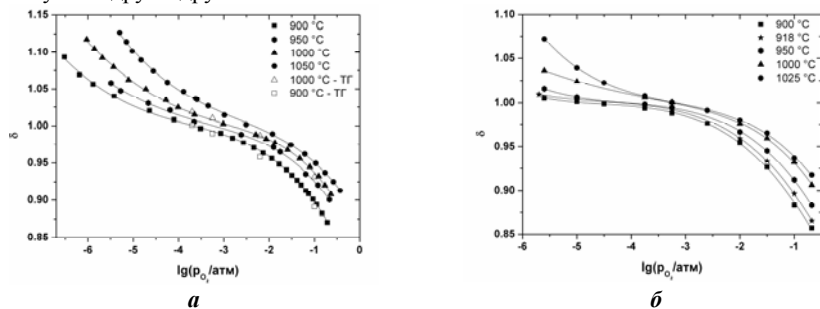


Рис. 3. Кислородная нестехиометрия $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от p_{O_2} при различных температурах.

Необходимо отметить следующие особенности зависимостей, приведённых на рис. 3. Во-первых, введение железа в подрешётку кобальта приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии при тех же условиях, что, по-видимому, связано с увеличением средней энергии связи 3d-металл – кислород.

Во-вторых, значения δ больше 0.5 достигаются при всех исследованных значениях T и p_{O_2} , а при низких парциальных давлениях кислорода они превышают 1. Последний результат особенно важен, поскольку до сих пор в литературе имелись сведения лишь об изменении кислородной нестехиометрии $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в интервале $0 < \delta < 1$ [1-3].

В-третьих, на зависимостях $\delta=f(p_{O_2})_T$ отчётливо виден перегиб при $\delta=1$, который может указывать на определённые изменения в дефектной структуре оксида.

Парциальные молярные энтальпия, $\Delta\tilde{h}_O$, и энтропия, $\Delta\tilde{s}_O$, выделения кислорода из решётки $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, рассчитанные из угловых коэффициентов линейных зависимостей $\ln p_{O_2} = f(1/T)_\delta$ и $T \ln p_{O_2} = f(T)_\delta$, приведены на рис. 4.

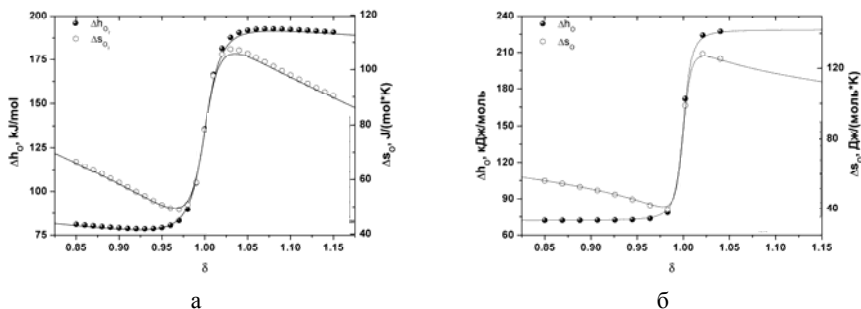


Рис. 4. Парциальные молярные энтальпия и энтропия выделения кислорода из решётки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от δ . Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчёт по модели II.

Резкий и значительный рост зависимостей $\Delta\tilde{h}_O = f(\delta)$ и $\Delta\tilde{s}_O = f(\delta)$, сопровождаемый их перегибом при $\delta=1$, полностью согласуется с наличием перегиба на зависимостях $\delta=f(p_{O_2})$ (рис. 3).

Анализ дефектной структуры $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) был выполнен в рамках двух моделей с использованием системы точечных дефектов в номенклатуре Крёгера-Винка.

В основе модели I лежит выбор в качестве состояния сравнения двойного перовскита состава $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Упорядоченные кислородные вакансии, содержащиеся в выбранном кристалле сравнения, рассматриваются как его регулярные элементы, имеющие, следовательно, нейтральный относительный заряд $V_{O(str)}^\times$. Кроме того, в кристалле сравнения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ атомы кобальта формально имеют степень окисления +3 и могут быть записаны в номенклатуре Крёгера-Винка как Co_{Co}^\times . Атомы кобальта в степенях окисления +2 и +4, имеющиеся в реальном кристалле $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ помимо атомов Co^{+3} , можно представить как Co'_{Co} (электрон, локализованный на атоме кобальта) и Co^\bullet_{Co} (электронная дырка, локализованная на атоме кобальта) соответственно. Аналогично степеням окисления железа +3, +2 и +4 соответствуют Fe_{Co}^\times , Fe'_{Fe} и Fe^\bullet_{Fe} . Соответствующие квазихимические реакции образования дефектов даны в таблице 3.

Модель II основана на использовании в качестве кристалла сравнения «простого» кубического перовскита стехиометрического состава GdCoO_3 . В этом случае в соответствии с номенклатурой Крёгера-Винка можно записать следующие

структурные элементы и точечные дефекты: Gd_{Gd}^{\times} - атомы гадолиния в регулярных позициях; Ba'_{Gd} - атомы бария в подрешётке гадолиния; B_{Co}^{\times} - атомы 3d-элемента в Со-подрешётке в степени окисления +3; B'_{Co} - атомы 3d-элемента в Со-подрешётке в степени окисления +2 (электрон, локализованный на кобальтовом узле); B_{Co}^{\bullet} - атом 3d-элемента в Со-подрешётке в степени окисления +4 (электронная дырка, локализованная на кобальтовом узле); O_O^{\times} - атом кислорода в регулярной позиции; и $V_O^{\bullet\bullet}$ - двукратно ионизированная вакансия кислорода. Соответствующие квазихимические реакции образования дефектов даны в таблице 3.

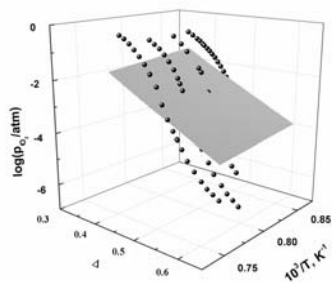
Для сокращения числа неизвестных параметров в обеих моделях не рассматривается электронный обмен между атомами Со и Fe в $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$, а также не различается собственное диспропорционирование кобальта и железа. Принимается, что их свойства в двойном перовските неразличимы и соответствующие реакции дефектообразования записаны с участием 3d-металла В, общая концентрация которого в Со-подрешётке составляет 2.

Поскольку кислородная нестехиометрия оксидов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) исследована в относительно узком интервале температур 900-1050 °С, энтальпии реакций образования дефектов в этом температурном интервале можно считать практически постоянными. Это позволяет ввести в модельные уравнения

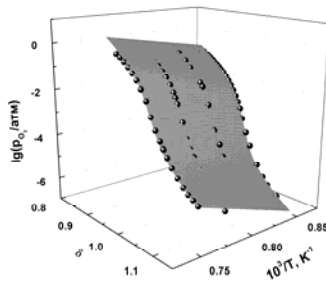
температурные зависимости констант равновесия как $K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_i^0}{RT}\right)$ и выполнить

регрессионный анализ в трёхмерном пространстве, используя весь массив экспериментальных данных $\lg(p_{O_2}/atm) = f(\delta, T)$ для исследуемых двойных перовскитов, в соответствии с предложенными моделями дефектной структуры. Такой подход обладает тем преимуществом, что позволяет анализировать весь массив экспериментальных данных $\delta = f(p_{O_2}, T)$ одновременно, не прибегая к последовательному анализу отдельных изотерм.

Результаты сглаживания модельных поверхностей к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии представлены на рис. 5 и 6, а также в таблице 3. Как следует из приведённых рисунков, только модель II удовлетворительно описывает массив экспериментальных точек. Это подтверждается и значениями корреляционных факторов, R^2 (см. таблицу 3).

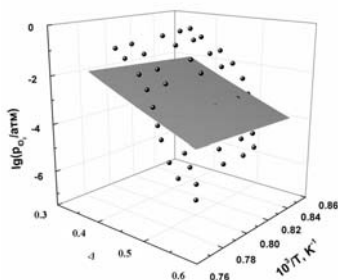


a

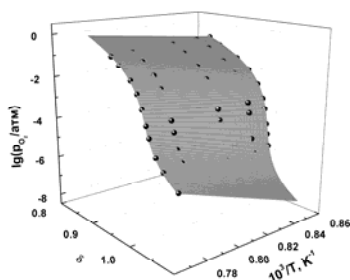


б

Рис. 5. Результаты нелинейной регрессии для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ согласно *моделям I (a) и II (б)*. Точки – экспериментальные данные, поверхности – результат сглаживания по моделям.



a



б

Рис. 6. Результаты нелинейной регрессии для $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ согласно *моделям I (a) и II (б)*. Точки – экспериментальные данные, поверхности – результат сглаживания по моделям.

Полученные в результате нелинейной регрессии параметры модели II, ΔH_i^0 и $\ln K_i^0$ приведены в таблице 3. С их помощью были рассчитаны концентрации всех типов точечных дефектов в зависимости от T , δ и p_{O_2} , которые были использованы в дальнейшем для модельного анализа электрофизических свойств.

Таблица 3.

Результаты сглаживания модельных поверхностей к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$).

Оксид	Модель	Процесс дефектообразования	ΔH_i , кДж/моль	$\ln K_i^0$	R
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	Модель I	$2Co_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet}$	214.62	-11.43	0.510
		$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{\times}$	-505.7	14.18	
		$O_O^{\times} + V_O^{\times}(str) = V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{//}$	$1.87 \cdot 10^{14}$	- $3.95 \cdot 10^{13}$	
	Модель II	$2Co_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet}$	59.86	4.11	0.998
		$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{\times}$	472.78	13.79	
		$V_O^{\bullet\bullet} + Ba'_{Gd} \Leftrightarrow (V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}$	-190.05	1.42	
$\text{GdBaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$	Модель I	$2B_{Co}^{\times} = B'_{Co} + B_{Co}^{\bullet}$	218.22	-9.01	0.510
		$O_O^{\times} + 2B_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^{\times}$	-367.5	14.95	
		$O_O^{\times} + V_O^{\times}(str) = V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{//}$	$2.09 \cdot 10^{14}$	-2.89	
	Модель II	$2B_{Co}^{\times} \Leftrightarrow B'_{Co} + B_{Co}^{\bullet}$	135.42	-18.80	0.996
		$O_O^{\times} + 2B_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2B_{Co}^{\times}$	408.50	-2.86	
		$V_O^{\bullet\bullet} + Ba'_{Gd} \Leftrightarrow (V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}$	-192.68	-7.55	

Электротранспортные свойства двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$)

Кислород-ионная проводимость, измеренная модифицированным методом Хебба-Вагнера в зависимости от температуры и p_{O_2} , представлена на рис. 7.

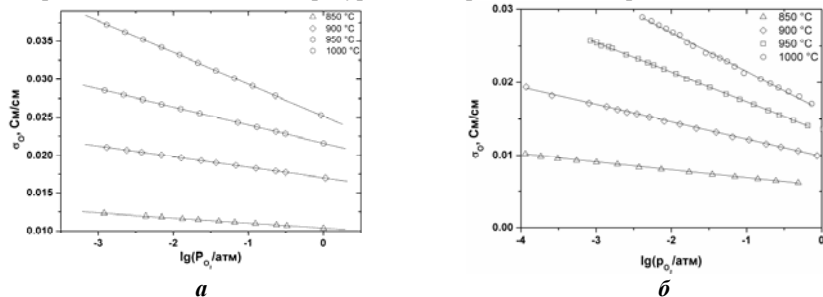


Рис. 7. Кислород-ионная электропроводность $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (б) в зависимости от p_{O_2} при разных температурах.

Подвижность, коэффициент самодиффузии и химической диффузии кислорода были рассчитаны из данных по кислород-ионной проводимости и кислородной нестехиометрии оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$).

На рис. 8. приведены барические зависимости общей электропроводности, а на рис. 9 – коэффициента термо-ЭДС оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$).

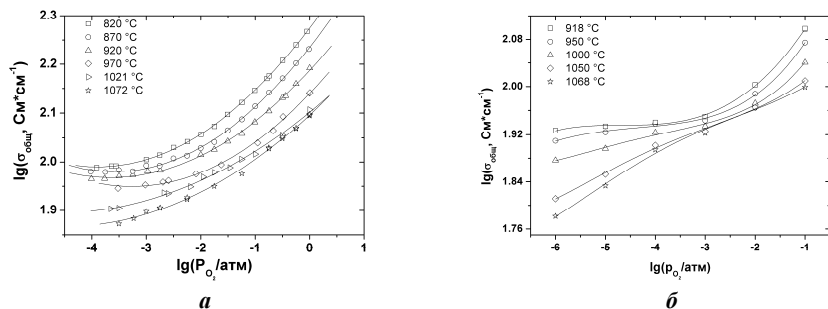


Рис. 8. Барические зависимости общей электропроводности $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (б).

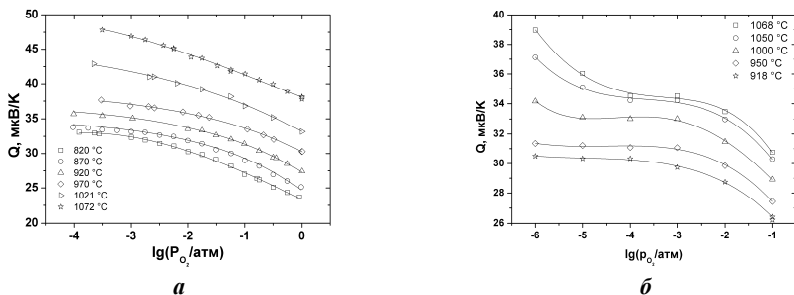


Рис. 9. Барические зависимости коэффициента термо-ЭДС $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (б).

Сравнение рис. 7 и 8 показывает, что основными носителями заряда в обоих изучаемых двойных перовскитах являются электронные дефекты, поскольку числа переноса ионов кислорода не превышают 0.05%. На этом основании при дальнейшем модельном анализе коэффициента Зеебека как функции кислородной нестехиометрии, кислородным переносом пренебрегли.

Значение коэффициента Зеебека (коэффициента термо-ЭДС) исследуемых оксидов при условии, что электроны и электронные дырки подвижны, определяется известным соотношением:

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h = \frac{[B_{Co}^{\prime}] \cdot Q_e + L \cdot [B_{Co}^{\bullet}] \cdot Q_h}{[B_{Co}^{\prime}] + L \cdot [B_{Co}^{\bullet}]}, \quad (9)$$

где Q_h , Q_e , и t_h , t_e – парциальные коэффициенты термо-ЭДС и числа переноса дырок и электронов, соответственно, а $L = U_h / U_e$ – отношение их подвижностей.

В модели локализованных электронных дефектов (поляронов малого радиуса) парциальные коэффициенты термо-ЭДС электронов и электронных дырок определяются соотношениями:

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[\ln \left\{ \frac{[B_{Co}^{\times}]}{[B_{Co}^{\bullet}]} \right\} + \frac{S_h^*}{k} \right] \quad (10)$$

и

$$Q_e = -\frac{k}{|e|} \left[\ln \left\{ \frac{[B_{Co}^{\times}]}{[B_{Co}^{\bullet}]} \right\} + \frac{S_e^*}{k} \right], \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд, S_h^* и S_e^* –энтропии переноса дырок и электронов, соответственно.

Зависимости равновесных концентраций электронных дефектов от кислородной нестехиометрии и температуры $[B_{Co}^{\bullet}] = f_1(\delta, T)$ и $[B_{Co}^{\prime}] = f_2(\delta, T)$, а также $[B_{Co}^{\times}] = f_3(\delta, T)$ были определены в результате модельного анализа дефектной структуры $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$), описанного выше. Используя эти результаты проведено сглаживание теоретической зависимости (9) к массиву экспериментальных данных $Q = f(\delta)_T$ в рамках рассматриваемой модели. Результаты минимизации представлены на рис. 10 и в таблице 4.

Как следует из рис. 10, модельное ур. (9) для поляронов малого радиуса удовлетворительно описывает экспериментальные данные по коэффициенту Зеебека для обоих исследованных соединений во всем изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода, что подтверждается и близкими к единице значениями корреляционного фактора R^2 , приведёнными в таблице 4.

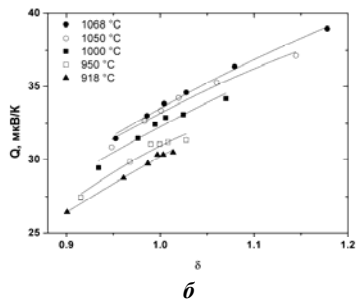
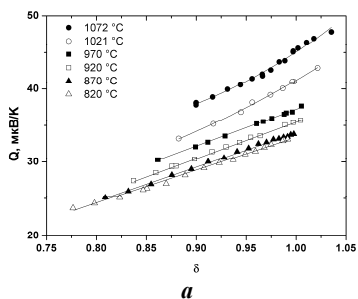


Рис. 10. Результаты регрессионного анализа зависимости коэффициента термо-ЭДС $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (б) от δ . Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт по ур. (9).

Таблица 4.
Результаты регрессионного анализа коэффициента Зеебека для $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$
($x=0, 0.2$).

T, K	S_e $\mu\text{B/K}$	S_B $\mu\text{B/K}$	L	R^2
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$				
1093	$6.57 \cdot 10^{-5}$	$-3.92 \cdot 10^{-5}$	7.00	0.998
1143	$6.13 \cdot 10^{-5}$	$-5.34 \cdot 10^{-5}$	8.00	0.998
1193	$5.06 \cdot 10^{-5}$	$-6.24 \cdot 10^{-5}$	7.90	0.998
1243	$4.37 \cdot 10^{-5}$	$-7.04 \cdot 10^{-5}$	8.20	0.998
1294	$2.84 \cdot 10^{-5}$	$-8.06 \cdot 10^{-5}$	7.94	0.998
1345	$1.98 \cdot 10^{-5}$	$-8.43 \cdot 10^{-5}$	8.00	0.998
$\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$				
918	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$	8.01	0.993
950	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	8.00	0.960
1000	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	8.05	0.951
1050	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$	8.10	0.975
1068	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$	8.00	0.994

С использованием L , $[B_{Co}^{\bullet}] = f_1(\delta)$ и $[B_{Co}'] = f_2(\delta)$ рассчитаны подвижности и парциальные проводимости электронных дефектов из данных по общей электропроводности по следующим выражениям:

$$u_e = \frac{\sigma_{общ} V_a}{a \cdot |e| \cdot ([B_{Co}'] + L[B_{Co}^{\bullet}])}, \quad u_h = u_e L, \quad (12)$$

$$\sigma_e = \frac{a \cdot |e| \cdot u_e [B_{Co}']}{V_a} \quad \text{и} \quad \sigma_h = \frac{a \cdot |e| \cdot u_h [B_{Co}^{\bullet}]}{V_a}.$$

Результаты расчета подвижностей и парциальных проводимостей представлены на рис. 11 и 12.

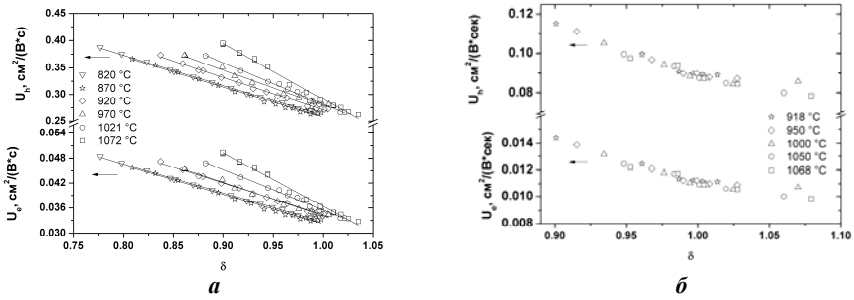


Рис. 11. Подвижности локализованных электронов и дырок в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ (а) и $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$ (б) в зависимости от δ при различных температурах.

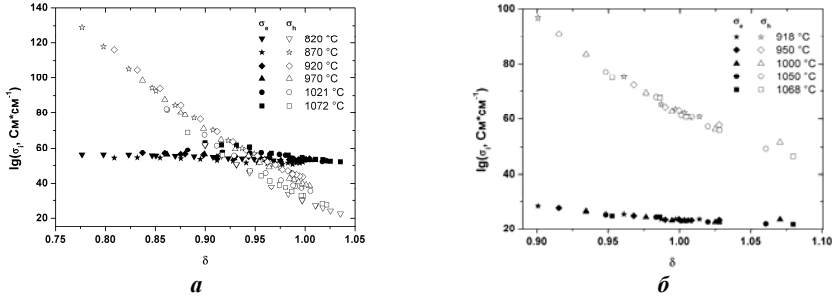


Рис. 12. Парциальные проводимости электронов и дырок в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ (а) и $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$ (б) в зависимости от δ при различных температурах.

Таким образом, дырочная проводимость, как видно из рис. 12, доминирует при всех исследованных температурах во всей области составов по кислороду в $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$ и при $\delta \leq 0.9$ – в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$.

Химическое взаимодействие двойных перовскитов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) с электролитами $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$.

Химическое взаимодействие исследовали методом контактных отжигов в интервале температур 900-1200 °C с шагом 50-100 °C и выдержкой 12 часов при каждой температуре.

Обнаружено, что существенное химическое взаимодействие $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ с $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ имеет место уже при 900 °C и сопровождается образованием $BaZrO_3$,

$\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, Y_2O_3 и Co_3O_4 . Указанные продукты взаимодействия (за исключением $\text{GdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) обладают низкой электропроводностью и, следовательно, их образование ухудшает характеристики изучаемых электродов.

Химическое взаимодействие с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ начинается только при температурах выше 1050°C для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и 1100°C для $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ и сопровождается образованием кобальтита BaCoO_3 и, вероятно, растворением гадолиния и части кобальта в $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$. Введение железа в кобальтовую подрешётку двойного перовскита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, таким образом, способствует повышению температуры начала взаимодействия с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, поскольку увеличивается термодинамическая устойчивость соответствующего двойного перовскита, как показано выше.

Поляризационное сопротивление катодов на основе двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$).

Поляризационное сопротивление катодов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) было измерено методом импедансной спектроскопии с использованием симметричной ячейки типа $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}|\text{электролит}|\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$. В качестве твёрдых электролитов использовали $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, покрытый тонким слоем $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

Измеренное поляризационное сопротивление представлено в зависимости от T на рис. 13. Видно, что наихудшие результаты, как и ожидалось, получены для ячейки с $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, что объясняется существенным взаимодействием с материалом электрода с образованием плохо проводящих оксидов BaZrO_3 , Y_2O_3 и Co_3O_4 .

Кроме того, видно, что нанесение защитного слоя $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ на поверхность электролита $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ существенно понижает поляризационное сопротивление, что позволяет применять электроды из $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в традиционных топливных элементах с циркониевым электролитом при условии наличия защитного слоя $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

Сравнение электрохимических характеристик катодов из $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ и традиционного катода $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ показало, что поляризационное сопротивление катодов на основе $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ниже, чем у традиционно используемого манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, что подтверждает перспективность исследуемых двойных перовскитов, как материалов катодов ТОТЭ.

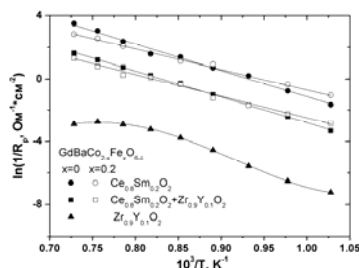


Рис. 13. Поляризационное сопротивление катодов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в зависимости от температуры.

Выводы

1. Методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура сложных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в интервале температур 298 – 1173 К на воздухе. Показано, что введение железа сдвигает температуру фазового перехода $Pmmm \leftrightarrow P4/mmm$ с 475 °С для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ до 515 °С для $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ вследствие большего содержания кислорода в железозамещённом образце. По этой же причине, по-видимому, низкотемпературный фазовый переход, происходящий в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при $T=75$ °С, в $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ отсутствует.

2. Методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) при 298 К. Показано, что введение железа в подрешётку кобальта понижает стандартную энтальпию образования $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и увеличивает их относительную устойчивость, что согласуется с увеличением содержания кислорода при замещении кобальта железом и сдвигом фазового перехода $Pmmm \leftrightarrow P4/mmm$ в область больших температур.

3. Методами кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа определена кислородная нестехиометрия $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ как функция температуры и парциального давления кислорода в интервалах 973 ≤ T, K ≤ 1323 и $10^{-6} \leq p_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0,21 соответственно. Построены диаграммы p_{O_2} -T-δ для исследованных оксидов. Обнаружено, что введение железа в подрешётку кобальта в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ увеличивает содержание кислорода при одинаковых условиях.

4. Выполнен модельный анализ дефектной структуры кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$). Установлено, что адекватной дефектной структуре является модель, в которой упорядочение кислородных вакансий описывается с помощью образования электростатических кластеров $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Ga}})^{\bullet}$. В рамках этой модели определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов точечных дефектов в зависимости от кислородной нестехиометрии и температуры.

5. Измерены термо-ЭДС, общая, электронная и кислородно-ионная проводимости сложных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах 973 ≤ T, K ≤ 1323 и $10^{-6} \leq p_{\text{O}_2}$, атм ≤ 0,21 соответственно. Обнаружено, что допирование железом увеличивает электронную и уменьшает кислородно-ионную проводимости двойных перовскитов.

6. Выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, термо-ЭДС, электронной и ионной проводимостей кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$). На этой основе установлено, что модель локализованных электронных дефектов адекватно описывает электрические свойства исследуемых соединений во всем изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода. В рамках модели локализованных электронных носителей заряда рассчитаны основные параметры электронного (теплоты переноса, концентрации и подвижности носителей зарядов) и кислородно-ионного транспорта (подвижность, коэффициент самодиффузии и химической диффузии кислорода, энергия активации переноса).

7. Изучена химическая совместимость двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) с электролитами $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$. Показано, что в случае $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ имеет место существенное химическое взаимодействие электролита с электродом с

образованием BaZrO_3 , блокирующего границу между ними.

8. Методом импедансной спектроскопии изучено поляризационное сопротивление катодов на основе двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) в паре с электролитами $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, покрытым защитным слоем $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, в интервале температур 973 – 1273 К. Наибольшее поляризационное сопротивление получено для системы $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}|\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, что объясняется существенным химическим взаимодействием материалов. Сравнение с катодом $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3/\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ показало перспективность применения сложных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$) с электролитами $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, покрытым защитным слоем $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

Цитируемая литература:

1. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure // *Journal of Solid State Chemistry* 1999. V. 142. P. 247-260.
2. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Transport and magnetic properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO_2 planes over a wide range of electron and hole doping // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 134414-1 – 134414-28.
3. Tarancón A., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite // *Solid State Ionics* 2008. V. 179. P. 611–618.
4. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ single crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 227201-227205.
5. Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. Thermodynamic and structural properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Inorganic Materials*. 2006. V. 42. P. 196–201.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Petrov A.N., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Equilibrium of point defects and charge transfer in lanthanum cobaltite // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006. V. 80. №1. P. S128-S133.
2. Зуев А.Ю., Вылков А.И., Петров А.Н., Цветков Д.С. Кислородная нестехиометрия и дефектная структура незамещенного кобальтита $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // *Журнал Физич. Химии*. 2007. Т.81. №1. С. 78-82.
3. Zuev A.Yu., Petrov A.N., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of undoped and doped lanthanum cobaltites // *J. Mater. Sci.* 2007. V.42. P. 1901-1908.
4. Petrov A.N., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Defect structure and charge transfer in undoped and doped lanthanum cobaltites // *J. Mater. Sci.* 2007. V.42. P. 1909-1914.
5. Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Petrov A.N. Oxide ion transport in undoped and Cr-doped $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. V.178. 2007. P.1458–1462.
6. Цветков Д.С., Вылков А.И., Зуев А.Ю., Петров А.Н. Диффузия кислорода и ионный перенос в кобальтите лантана $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // *Журнал Физич. Химии*. 2008. Т.82. №5. С. 975-979.

7. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. V. 180. 2010. P. 1620–1625.
8. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Defect structure and charge transfer in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. 2010. doi:10.1016/j.ssi.2010.03.022.

Другие публикации:

9. Цветков Д.С., Петров А.Н., Вылков А.И., Зуев А.Ю. Электронный и ионный транспорт в двойном перовските $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // В сб. тезисов докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Химия наноматериалов и нанотехнологии. Москва, 23-28 сентября 2007. Т.2. С.590.
10. Цветков Д.С., Петров А.Н., Вылков А.И., Зуев А.Ю. Термодинамика равновесных дефектов и изотермическое расширение двойного перовскита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // В сб. тезисов докладов XVI Международной конференции по химической термодинамике в России. 1-6 июля 2007. Суздаль. Т.1. С. 185.
11. Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu., Petrov A.N. Unusual isothermal expansion of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Abstracts of II International Workshop on Layered Materials 2008, Italy, Vercelly 28th-29th March. P. 181.
12. Цветков Д.С., Середя В.В., Серебряков Е.А., Петров А.Н., Зуев А.Ю. Дефектная структура и свойства $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ // Сб. докладов Всероссийской научной конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2008». Екатеринбург: УрО РАН, 21-24 октября 2008 г. С. 386.
13. Цветков Д.С., Петров А.Н., Вылков А.И., Зуев А.Ю. Электронный и ионный транспорт в двойном перовските $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ // Труды 9-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела». г. Черноголовка, ИПХФ РАН, 24-27 июня 2008 г. С. 198.
14. Цветков Д.С., Середя В.В., Зуев А.Ю. Термодинамика равновесных точечных дефектов и кислородная нестехиометрия $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ // Тезисы XVII Международной научной конференции «Химическая термодинамика». Казань, 29 Июня-3 июля 2009. Т.2. стр. 90.
15. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and charge transfer in double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ // Book of abstracts of 17th International conference on Solid State Ionics. Toronto, 28 June-3 July 2009. P. 56.
16. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Defect structure and cathodic behavior of double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ in YSZ-based SOFC // Proceedings of the Third European fuel cell technology and application conference. Rome, 15-18 December 2009. P. 55-56.

Подписано в печать _____ Формат 60×84 1/16
Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman Усл. печ. л. 1.5
Тираж 100 экз. Заказ № _____ Печать офсетная.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ»
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4